

Zur quantenmechanischen Berechnung der Polarisierbarkeit und der Dispersionskräfte

Von *H. Hellmann*

Bei vielen chemischen Problemen spielen die zuerst von London¹ diskutierten wellenmechanischen „Dispersionskräfte“ eine grosse Rolle. Diese sind die schwachen, aber relativ weit reichenden Kräfte, welche auch zwischen elektrisch neutralen und kugelsymmetrischen Gebilden auftreten und durch eine Art „im Takt umlaufen“ der Elektronen verschiedener Moleküle oder Atome hervorgerufen werden. Die quantitative Berechnung der Grösse dieser Kräfte ist für viele praktische chemische Fragestellungen unerlässlich. Da bei komplizierten Molekülen eine rein theoretische Berechnung nicht in Frage kommt, versucht man, sie auf experimentelle Daten über das betreffende Molekül, insbesondere auf seine Polarisierbarkeit und eine charakteristische Energie zurückzuführen. Hierzu liegen aber ausser der ursprünglichen Londonschen Schätzung noch 2 andere Schätzungsmethoden vor, sodass im ganzen 3 verschiedene Schätzungen existieren, die oft stark voneinander abweichende Resultate liefern. Auf die strengere Londonsche Formel, welche diese Wechselwirkungsenergie auf die optische Dispersionskurve zurückführt, wollen wir hier nicht eingehen.

Die entsprechenden Formeln lassen sich am besten folgendermassen schreiben. Einheitlich gilt die Beziehung

$$\epsilon = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{1/I_1 + 1/I_2} \frac{1}{R^6} \quad (1)$$

Hier ist ϵ die gesuchte Wechselwirkungsenergie, R der Abstand der beiden Moleküle, α_1, α_2 sind die Polarisierbarkeiten des ersten und des zweiten Moleküls, I_1 und I_2 geeignet geschätzte Mittelwerte für die Elektronenenergien im ungestörten Molekül.

¹ F. London, Z. physik. Chem. Abt. B, 11, 222 (1930).

In der Schätzung von I unterscheiden sich die 3 in der Literatur angegebenen Formeln. London setzte für I die Ionisierungsenergie eines äusseren Elektrons oder auch eine Energie, die der in der Dispersionsformel des betreffenden Moleküls am stärksten beteiligten Frequenz entspricht. Die letztere ist meist nicht allzu weit von der Ionisierungsenergie entfernt.

Eine andere Formel ist von Kirkwood² aus dem Variationsprinzip abgeleitet worden. Man erhält diese, wenn man in (1) für I setzt:

$$I = \sqrt{\frac{N}{\alpha}} \quad (\text{in atom. Einheiten})$$

bzw.

$$I = 240 \sqrt{\frac{N}{10^{24}\alpha}} \text{ kcal.} = 10,4 \sqrt{\frac{N}{10^{24}\alpha}} \text{ El-Volt.} \quad (2)$$

Hierin ist α wieder die Polarisierbarkeit des betreffenden Moleküls, N seine Gesamtzahl von Elektronen.

Die dritte Schätzung hängt eng mit der zweiten zusammen, sie ist von Slater und Kirkwood abgeleitet worden³ und liefert ebenfalls Formel (2), nur dass N jetzt nicht die Gesamtzahl der Elektronen, sondern nur die Zahl der Elektronen in den äusseren Atomshalen bedeutet⁴.

Mit den obigen Werten von I ist die Polarisierbarkeit der Atome:

$$\alpha = 2 \frac{(Z^2)_{00}}{I} \quad \text{oder mit} \quad (3a)$$

$$I = \frac{N}{2(Z^2)_{00}}, \quad \alpha = 4 \frac{[(Z^2)_{00}]^2}{N}, \quad (3b)$$

worin $(Z^2)_{00}$ das mit der Grundfunktion des gesamten Moleküls gebildete Matrixelement von $(z_1 + z_2 + z_3 + \dots)^2$ bedeutet. z_i ist die z -Koordinate des i -ten Elektrons.

Die London'sche Schätzung ist ziemlich willkürlich. Dass sie nicht allgemeingültig sein kann, sieht man schon, wenn man sie zur

² J. G. Kirkwood, Physik. Z., **33**, 57 (1932).

³ J. G. Slater, J. G. Kirkwood, Phys. Rev., **31**, 682 (1931).

⁴ Ausserdem tritt in (1) nach Slater-Kirkwood eine kleine Abweichung im Zahlenfaktor auf, nämlich 1,36 statt $3/2$, um die wir uns nicht weiter kümmern wollen.

Berechnung der Polarisierbarkeit negativer Ionen anzuwenden versucht. Dabei ist in (3a) konsequenterweise I gleich der Elektronenaffinität zu setzen. Dies wird aber schon für zweiwertige negative Ionen sinnlos, da die Elektronenaffinität negativ ist. Bei den einwertigen Ionen der Halogene ist I noch positiv, die dieser Schätzung entsprechende Berechnung der Dispersionskräfte im Gitter wurde von Born und Mayer⁵ durchgeführt. Mayer zeigte allerdings später⁶, auf Grund einer komplizierteren Formel, welche gestattet, die ganze Dispersionskurve des Kristalls zur Ermittlung von I heranzuziehen, dass I durchschnittlich mehr als doppelt so gross zu schätzen ist, als die Elektronenaffinität.

Die Kirkwoodsche Formel hat vor der Londonschen Schätzung voraus, dass sie konsequent aus einem Variationsprinzip abgeleitet ist. Aber nur wenn wir für α in (1) die theoretischen Polarisierbarkeiten (3) setzen, wodurch der rein theoretisch bestimmte Ausdruck $(Z^2)_{00}$ in die Formel eingeht, bedeutet (1) eine obere Grenze für die Energie. Wir wollen unten zeigen, dass I nach Kirkwood zu gross herauskommt, weil zu den experimentellen Werten von α in Wirklichkeit kleinere Werte von N gehören. Wir werden damit zur Slater-Kirkwoodschen Formel³ geführt. In der Tat gibt, wie Kirkwood selbst betont², diese z. B. bei Berechnung der α -Konstanten der Zustandsgleichung einiger Gase viel bessere Übereinstimmung als die Kirkwoodsche Formel mit N =Gesamtzahl der Elektronen. In letzterem Falle ergibt sich ϵ aus (1) und damit die α -Konstante der Zustandsgleichung viel zu gross. Kirkwood hält trotzdem wegen der Herleitung aus einem Variationsprinzip seine Bestimmung von N für richtiger und vermutet, dass die bessere Übereinstimmung bei der Wahl eines kleineren N durch eine hierdurch bewirkte zufällige Kompensation der zu klein angesetzten Abstossungskräfte kurzer Reichweite zwischen den Molekülen zustande kommt.

Die Frage ob — unabhängig von den Abstossungskräften kurzer Reichweite — die eine oder die andere Wahl von N richtig ist, ist dennoch von grundsätzlicher Bedeutung für viele Anwendungen der Dispersionskräfte, weil man kaum annehmen kann, dass eine solche Kompensation von 2 Fehlern stets stattfindet. Da wir über den Verlauf

⁵ M. Born, J. E. Mayer, Z. Physik., **75**, 1 (1932).

⁶ J. E. Mayer, J. chem. Physics, **1**, 270, 327 (1933).

der Abstossungskräfte sehr wenig wissen, ist es ausserdem sehr wichtig, wenigstens die Dispersionskräfte allein exakt zu kennen, um aus den verbleibenden Differenzen gegenüber dem Experiment Näheres über die Abstossungskräfte zu erfahren.

Die Unwahrscheinlichkeit des Kirkwood'schen Resultates sieht man schon, wenn man nach (3b) α als Funktion von $(z^2)_{00}$ und N näher betrachtet. In ganz roher Schätzung (genaueres s. unten) können wir

$$(Z^2)_{00} = [(\sum_i z_i^2)]_{00} = \sum_i (z_i^2)_{00}$$

setzen, also das elektrische Trägheitsmoment des betrachteten Gebildes — das wir übrigens der Einfachheit halber stets kugelsymmetrisch annehmen wollen — additiv aus den Beiträgen der einzelnen Elektronen zusammensetzen. Der Beitrag der inneren Elektronen ist wegen ihres kleinen Bahnradius ausserordentlich klein.

Vergleichen wir nun 2 Atome mit der gleichen äusseren Struktur, nur habe das zweite eine viel grössere, z. B. die doppelte Zahl von Innenelektronen. Beim Übergang zu dem schweren Atom ändert sich dann in (3b) der Zähler nur wenig, da Glieder hinzukommen, die quadratisch klein sind. Der Nenner dagegen verdoppelt sich und die Polarisierbarkeit wird kleiner.

Dies Resultat ist recht wenig plausibel, trotz unserer rohen Schätzung. Die Diskrepanz verschwindet, wenn wir unter N die Zahl der AussenElektronen verstehen.

Wir wollen nun zeigen, dass man auch vom Variationsprinzip aus die Schätzung systematisch begründen kann, die für N die Zahl der AussenElektronen einsetzt. Darüber hinaus ergibt sich eine Weiterführung der Annäherung.

Wir nehmen für die gestörte Eigenfunktion an:

$$\psi = \psi_0 (1 + v), \quad (4a)$$

worin ψ_0 die ungestörte Funktion bedeutet und die Störung $v\psi_0$ der ursprünglichen Eigenfunktion zunächst ganz offen bleibt.

Aus

$$\bar{H} = \frac{\int \psi_0 (1 + v) H (1 + v) \psi_0 d\tau}{\int \psi_0 (1 + v)^2 \psi_0 d\tau} \quad \begin{aligned} H &= H_0 + u \\ H_0 \psi_0 &= E_0 \psi_0 \end{aligned} \quad (4b)$$

bekommt man nach Durchschieben des Hamiltonoperators durch $(1+v)$ und nach Ausführung einer Reihe von partiellen Integrationen ⁷ leicht

$$\bar{H} = E_0 + \frac{u_{00} + 2(uv)_{00} + (uv^2)_{00} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x_i} \right)^2 \right]_{00}}{1 + 2v_{00} + (v^2)_{00}} = E_0 + \bar{h}. \quad (4c)$$

Diese Umformung ist analog wie bei Kirkwood ² vorgenommen, nur haben wir uns hier eine viel grössere Allgemeinheit der Formel vorbehalten ⁸. Die mit ₀₀ indizierten Grössen bedeuten die mit den Grund-Eigenfunktionen gebildeten Matrix-Elemente. Die Störungsenergie h wird, wenn man bis zu quadratischen Gliedern in u und v entwickelt:

$$h(v) = u_{00} + 2(uv)_{00} - 2u_{00}v_{00} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x_i} \right)^2 \right]_{00}$$

und schliesslich beim Verschwinden der Störungsenergie erster Näherung

$$\bar{h}(v) = 2(uv)_{00} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x_i} \right)^2 \right]_{00}. \quad (4d)$$

Dieser Ausdruck ist bei gegebener Störungsfunktion $u(x_i)$ durch die Wahl von $v(x)$ zu minimisieren. Bei uns ist:

$$u = -F \cdot Z \text{ mit } Z = \sum_i z_i. \quad (5a)$$

Setzen wir $v = \lambda Z$ und minimisieren $h(\lambda)$, dann bekommen wir mit

$$\frac{\partial v}{\partial z_i} = \lambda$$

also

$$\sum_i \left[\left(\frac{\partial v}{\partial z_i} \right)^2 \right]_{00} = \lambda^2 N \quad (5b)$$

⁷ Man bedient sich dabei der Identität:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \psi_0^* \psi_0 (1+v) \frac{\partial v}{\partial x} &= \left(\psi_0^* \frac{\partial \psi_0}{\partial x} + \psi_0 \frac{\partial \psi_0^*}{\partial x} \right) (1+v) \frac{\partial v}{\partial x} + \\ &+ \psi_0^* \psi_0 (1+v) \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \psi_0^* \psi_0 \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \end{aligned}$$

⁸ Wir notieren die Formel in allgemeinsten Form, da sie sehr bequem ist auch für jede andere Störungsrechnung 2. Näherung, bei der der Ausgangszustand nicht entartet ist.

das Kirkwood'sche Resultat

$$\varepsilon = \bar{h}_{\min} = - \frac{2[(Z^2)_{00}]^2}{N} F^2, \quad \alpha = \frac{4[(Z^2)_{00}]^2}{N}. \quad (5c)$$

Wir wollen für eine Reihe von Abschätzungen die Eigenfunktion des betrachteten Atoms näherungsweise ansetzen als Produkt

$$\psi_0 = \prod_n \psi_n \quad (6a)$$

von Eigenfunktionen ψ_n , welche den einzelnen, kugelsymmetrischen Atomschalen zugehören und aufeinander orthogonal sind. ψ_n hängt also von den Koordinaten aller in der n -ten Schale befindlichen Elektronen ab und besitzt Kugelsymmetrie. Indem wir auf Antisymmetrisierung hinsichtlich der verschiedenen Schalen verzichten, vernachlässigen wir gegenseitige Austauscherscheinungen, bzw. das Pauli-Prinzip der verschiedenen Schalen unter dem Einfluss der Störungsenergie, was für die mit dieser Näherung vorgenommenen vergleichenden Schätzungen erlaubt sein mag. X schreiben wir jetzt:

$$X = \sum_n X_n, \quad (6b)$$

worin X_n die Summe über die v_n Koordinaten der n -ten Schale bedeutet. Die Summe $\sum_n$ geht über alle Schalen. Wenn es sich um ein Molekül handelt, ist die Summe über alle Schalen der verschiedenen Atome zu erstrecken, entsprechend das Produkt in (6a). Damit können wir das Kirkwood'sche Resultat schreiben:

$$\alpha = 4 \sum_n (Z_n^2)_{00} \cdot \frac{\sum_n (Z_n^2)_{00}}{N}. \quad (6c)$$

Mit derselben Vernachlässigung der Austauscherscheinungen können wir aber jetzt leicht einen viel besseren Variationsansatz für v machen, indem wir setzen

$$v = \sum_n \lambda_n Z_n, \quad (7a)$$

also jeder Schale ihren eigenen Parameter λ_n zuteilen. Damit wird (4d):

$$\bar{h}(\dots \lambda_n \dots) = -2F \sum_{n,m} \lambda_n [Z_n Z_m]_{00} + \frac{1}{2} \sum_n v_n \lambda_n^2. \quad (7b)$$

Wegen der vorausgesetzten Kugelsymmetrie verschwinden von der Klammer alle doppelten Produkte. Es genügt hierzu, wenn alle Schalen, bis auf eine, Kugelsymmetrie besitzen, und es bleibt

$$\bar{h} = -2F \sum_n \lambda_n (Z_n^2)_{00} + \frac{1}{2} \sum_n v_n \lambda_n^2. \quad (7c)$$

Aus $\frac{\partial \bar{h}}{\partial \lambda_n} = 0$ für jedes λ_n kommt:

$$\lambda_n = 2F \frac{1}{v_n} (Z_n^2)_{00} \quad (7d)$$

und schliesslich

$$\varepsilon = -2F^2 \sum_n \frac{1}{v_n} [(Z_n^2)_{00}]^2, \quad \alpha = 4 \sum_n \frac{1}{v_n} [(Z_n^2)_{00}]^2. \quad (8)$$

Vergleichen wir dies Resultat mit der Kirkwood'schen Formel (6c), dann sehen wir, dass in (8) der Beitrag der inneren Elektronen zur Polarisierbarkeit viel geringer geworden ist. Denn in der Summe über $(Z_n^2)_{00}$ ist bei Kirkwood jedes Glied mit demselben Faktor, nämlich dem Mittelwert $\frac{1}{N} \sum_n (Z_n^2)_{00}$ multipliziert, in unserer Formel dagegen bekommen die kleinen Glieder $(Z_n^2)_{00}$ auch kleine Faktoren, $(Z_n^2)_{00}$, die grossen Glieder grosse Faktoren. Der Beitrag der Innenelektronen zur Polarisierbarkeit ist also nicht quadratisch, sondern sogar von der vierten Potenz klein im Vergleich zu dem Beitrag der AussenElektronen. Wir werden gleich sehen, dass das in der üblichen Reihenentwicklung dadurch herauskommt, dass die reziproken Ionisierungsenergien der einzelnen Schalen noch als Gewichtungsfaktoren eingehen.

Da (8) mit einem vollständigeren Variationsansatz gewonnen ist, ist diese Formel sicher richtiger als (6). Streichen wir in (8) den äusserst geringfügigen Beitrag der Innenelektronen ganz, dann haben wir wieder den Typus der Kirkwood'schen Formel, nur mit dem Unterschied, dass N die geänderte Bedeutung hat und dass dafür die äusserst geringen Beiträge der Innenelektronen in den Summen fehlen.

Allerdings bedarf der Einfluss des Pauli-Prinzips auf die Resultate zunächst noch einiger Bemerkungen.

Diese lassen sich am einfachsten an die übliche Störungsrechnung zweiter Näherung anschließen. Dabei werden wir auch die Verbindungslinie dieser üblichen Form der Störungsrechnung zu unserem nach der Variationsmethode gewonnenen Resultat ziehen.

Bekanntlich bekommt man hier für α :

$$\alpha = 2 \sum_l \frac{|Z_{0l}|^2}{E_l - E_0}. \quad (9a)$$

Zieht man für alle $\frac{1}{E_l - E_0}$ einen gemeinsamen Mittelwert I vor die Summe, dann resultiert:

$$\alpha = \frac{2}{I} \sum_l |Z_{0l}|^2 = \frac{2}{I} (Z^2)_{00}. \quad (9b)$$

Setzt man für I den Wert aus (2), dann kommt man zur Kirkwood'schen Formel.

Wir betrachten zunächst $(Z^2)_{00}$ näher. Wir nehmen als antisymmetrisierte Grundfunktion des gesamten Atoms oder Moleküls an:

$$\psi = \sum_P \delta_P P\psi, \quad \psi = \psi_{01}(1)\psi_{02}(2)\psi_{03}(3) \dots \quad (10a)$$

Darin geht die Summe über alle $N!$ Permutationsoperatoren P , die die Reihenfolge der Argumente 1, 2, ... u. s. w. in ψ ändern. δ_P ist $+1$ oder -1 , je nachdem ob P eine gerade oder eine ungerade Transposition bedeutet. ψ_{01} ist die Eigenfunktion des Grundzustandes, der in der Ausgangszuordnung dem ersten Elektron zugehört, entsprechend die anderen Funktionen. Alle vorkommenden Eigenfunktionen sollen von Orts- und Spinkoordinaten abhängen. Wir setzen sie alle als orthogonal aufeinander voraus.

Es gilt für ein beliebiges Matrixelement von einem in sämtlichen Koordinaten symmetrischen Operator L :

$$\begin{aligned} \int \psi^* L \psi d\tau &= \sum_{P,Q} \delta_{PQ} \int P\psi^* L Q\psi d\tau = N! \sum_P \delta_{P-1,Q} \int \psi^* L P^{-1} Q d\tau = \\ &= N! \sum_P \delta_P \int \psi^* L P \psi d\tau \end{aligned}$$

$$\text{oder nach Normierung } L_{00} = \sum_P \delta_P \int \psi^* L P \psi d\tau. \quad (10b)$$

Hiernach wird

$$(Z^2)_{00} = \sum_P \delta_P \int \psi_{01}^*(1) \psi_{02}(2) \dots (z_1 + z_2 + \dots)^2 P \psi_{01}(1) \psi_{02}(2) \dots d\tau.$$

Wegen der Orthogonalität sind nur Integrale mit $P=1$ und $P=T$ (Transposition) von Null verschieden. Also:

$$(Z^2)_{00} = \sum_i (z_i^2)_{ii} + \sum_{i \neq k} (z_i z_k)_{ik, ik} - \sum_{i \neq k} (z_i z_k)_{ik, ki}. \quad (11a)$$

Darin bedeutet z. B.

$$\begin{aligned} (z_i z_k)_{ik, ki} &= \int \psi_{0i}^*(i) \psi_{0k}^*(k) z_i z_k \psi_{0i}(i) \psi_{0k}(k) d\tau_i d\tau_k \\ &= \int \psi_{0i}^*(i) z_i \psi_{0k}(i) d\tau_i \int \psi_{0k}^*(k) z_k \psi_{0i}(k) d\tau_k \\ &= (z_i)_{ik} (z_k)_{ki} = |(z_i)_{ik}|^2. \end{aligned} \quad (11b)$$

Ähnlich wird

$$(z_i z_k)_{ik, ik} = (z_i)_{ii} (z_k)_{kk} \text{ mit } (z_i)_{ii} = \int \psi_{0i}^*(i) z_i \psi_{0i}(i) d\tau_i. \quad (11c)$$

Bedenken wir, dass $(Z_{00})^2$ wegen der Kugelsymmetrie des ganzen Gebildes verschwindet, dann haben wir ferner die Relation

$$\sum_i [(z_i)_{ii}] + \sum_{i \neq k} (z_i)_{ii} (z_k)_{kk} = 0. \quad (11d)$$

Hiermit wird aus (11a)

$$\begin{aligned} (Z^2)_{00} &= \sum_i (z_i^2)_{ii} - \sum_i (z_i)_{ii}^2 - \sum_{i \neq k} |(z_i)_{ik}|^2 \\ &= \sum_i (z_i^2)_{ii} - \sum_{i, k} |(z_i)_{ik}|^2 \end{aligned} \quad (11e)$$

$(z_i)_{ik}$ ist natürlich nur von Null verschieden, wenn ψ_{0i} und ψ_{0k} gleichen Spin haben. Wir erhalten schliesslich die Polarisierbarkeit

$$\alpha = 2/I (Z^2)_{00} = 2/I \left[\sum_i (z_i^2)_{ii} - \sum_{i, k} |(z_i)_{ik}|^2 \right]. \quad (12)$$

Hiernach scheint der Beitrag der inneren Elektronen wirklich annähernd proportional dem Quadrat und nicht der vierten Potenz ihres Bahnradius zu sein. Wir wollen aber jetzt eine bessere Näherung ableiten, indem wir auf die Summe (9a) zurückgreifen. Betrachten wir ein Matrixelement:

$$(Z)_{0n} = \left(\sum_i z_i \right)_{0n}.$$

Da jedes Glied der Summe nur von einer Variablen abhängt und wir das Produkt

$$\psi_i = \psi_{i1} (1) \psi_{i2} (2) \psi_{i3} (3) \dots$$

aus orthogonalen Eigenfunktionen zusammensetzen, kommen Übergänge unter gleichzeitiger Vertauschung von Elektronen nicht vor. Wir brauchen uns deshalb hier um die Permutationsentartung, bzw. Antisymmetrisierung unserer Funktionen garnicht zu kümmern. Weiterhin folgt, dass jedes Matricelement $(Z)_{0l}$ sich auf ein Element $(z_i)_{0i, li}$ reduziert, also die Summe (9a) in lauter Teilsummen zerfällt:

$$\alpha = 2 \sum_i \sum_l \frac{|(z_i)_{0i, li}|^2}{E_l - E_{0i}}. \quad (13)$$

Das Pauli-Prinzip kommt hier nicht in der Antisymmetrisierung zum Ausdruck, sondern nur noch darin, dass für jedes Elektron solche Übergänge verboten werden, die zu Zuständen ψ_{nl} führen, welche schon von einem Elektron mit gleichgerichtetem Spin besetzt sind.

Die Zulassung solcher Übergänge würde nämlich bedeuten, dass in der deformierten Gesamteigenfunktion des Gebildes auch Zustände mit Doppelbesetzung derselben Eigenfunktion (einschliesslich Spin) beteiligt sind.

Es fehlen also in jeder Teilsumme über i in (13) ausser den Gliedern mit $li=0i$ alle Übergangselemente zu schon besetzten Zuständen. Um die Teilsummationen für jedes Elektron durchzuführen, fügen wir die zur Vollständigkeit fehlenden Glieder hinzu und subtrahieren sie wieder. Indem wir noch für jedes einzelne Elektron den zugehörigen Mittelwert $1/I_i$ von $1/(E_l - E_{0i})$ vor seine Summe ziehen und aufsummieren, bekommen wir:

$$\alpha = 2 \sum_i \frac{1}{I_i} \left((z_i^2)_{0i, 0i} - \sum_k |(z_i)_{i, k}|^2 \right). \quad (14)$$

Darin geht die zweite Summe über $k=0$ und über alle Eigenfunktionen ψ_k , die schon von einem Elektron mit gleichem Spin besetzt sind. Ziehen wir noch einen Mittelwert $1/I$ aller $1/I_i$ vor die ganze Summe, dann entsteht aus (14) wieder Gl. (12). Dieselben Pauli-Prinzip-Glieder, die in (12) durch die Antisymmetrisierung hineinkamen, sind hier auf die Übergangsverbote für jedes einzelne Elektron zurückgeführt. Grob anschaulich können wir sagen, dass jedes Elektron dadurch, dass es bei einer Deformation an die schon besetzten Bahnen „anstösst“ in seiner Deformation behindert wird. Deshalb ist

die Polarisierbarkeit stets kleiner als man sie unter Streichung dieser Pauli-Prinzip-Glieder berechnet ⁹.

Gl. (14) ist aber nun viel genauer als Gl. (12), weil hier jedes Elektron seine eigene I -Konstante bekommen hat, völlig analog zur oben vorgenommenen Einführung der individuellen Variationsparameter λ ¹⁰. Wir sehen aus (14), dass der Beitrag der Innenelektronen viel kleiner ist als proportional ihrem elektrischen Trägheitsmoment, weil sie die Faktoren $1/I_i$ tragen, die von der Größenordnung ihrer Ionisierungsenergie sind. Das alles gilt schon unabhängig vom Pauli-Prinzip, welches ebenfalls für eine Verkleinerung des Beitrages jedes Elektrons zur Polarisierung sorgt, wobei die Innenelektronen auch prozentual stärker betroffen werden als die Aussenelektronen. Denn die Übergangsmatrixelemente von einer Innenschale zur Aussenschale sind dieselben wie umgekehrt. Diesen neuen Effekt der Herabsetzung des prozentualen Einflusses der Innenelektronen haben wir oben in Gl. (8) noch nicht berücksichtigt.

Vinti ⁹ hat gezeigt, wie man von Gl. (12) zur Kirkwood'schen Formel übergehen kann, indem man den Mittelwert des Reziproken von $E_0 - E_n$ durch das Reziproke des mit gleichen Gewichtsfaktoren gebildeten Mittelwertes von $E_0 - E_n$ ersetzt:

$$I = \frac{\sum_l (E_l - E_0) |Z_{0l}|^2}{\sum_l |Z_{0l}|^2} \quad (15a)$$

Hier lässt sich die Summe ausführen (der Thomas-Kuhn-Reiche'sche Summensatz) und ergibt:

$$I = \frac{1}{2} \frac{N}{(Z^2)_{00}}, \quad (15b)$$

also den Kirkwood'schen Wert, der zu Gl. (3) führt.

Gegen die Vinti'sche Mittelwertschätzung ist dasselbe einzuwenden wie gegen die Kirkwood'sche Parameterwahl im Variationsproblem; durch das Herausheben eines gemeinsamen Faktors für

⁹ Vgl. J. P. Vinti, Phys. Rev., **41**, 813 (1932).

¹⁰ Man kann auch in (14) die zu einer Schale gehörigen Elektronen mit annähernd gleichen I_i zusammenfassen.

alle Elektronen wird der Einfluss der Innenelektronen stark überschätzt. Greifen wir auf Gl. (14) zurück, und benutzen die Vintische Schätzung für jedes einzelne I_i — allerdings ohne uns bei der Mittelwertbildung (15a) um das Pauli-Prinzip zu kümmern — dann bekommen wir nach (15b)

$$I_i = \frac{1}{2(z_i^2)_{ii}} \quad (15c)$$

und schliesslich statt (14):

$$\alpha = 4 \sum_i (z_i^2)_{ii} \left[(z_i^2)_{ii} - \sum_k |(z_i)_{ik}|^2 \right]. \quad (16)$$

Dies ist bis auf die infolge des Pauli-Prinzips neu auftretende Korrektur mit unserer aus dem Variationsansatz gewonnenen Formel (8) identisch. (16) bestätigt also, dass der Beitrag der Innenelektronen zur Polarisierbarkeit mit der vierten Potenz des Bahnradius klein wird. Ausserdem aber erfahren die Innenelektronen durch das Pauli-Prinzip eine prozentual stärkere Behinderung als die AussenElektronen. Aus allen diesen Gründen erscheint es gerechtfertigt, den Beitrag der Innenelektronen zur Polarisierbarkeit in erster Näherung ganz zu streichen. Ihr Einfluss äussert sich dann nur noch in den Übergangsverboten für die AussenElektronen, deren Deformation durch die Existenz der voll besetzten Innenschalen behindert wird.

Wir haben durch alle diese Überlegungen das Recht gewonnen, für Polarisationsfragen näherungsweise ein Atommodell zugrunde zu legen, das nur aus AussenElektronen besteht. Wir finden so den Übergang zu dem neuartigen Näherungsstandpunkt, der vom Verfasser kürzlich für die Theorie der chemischen Kräfte vorgeschlagen wurde ¹¹ und der darin besteht, den ganzen elektrostatischen sowohl wie den durch das Pauli-Prinzip bedingten Einfluss der inneren Elektronen auf die AussenElektronen durch ein geeignetes Potentialfeld wiederzugeben, welches so beschaffen ist, dass die AussenElektronen in diesem Feld die absolut tiefsten Zustände einnehmen. Mit diesem Atommodell, das also die Behinderung der AussenElektronen durch den Rumpf erfasst und bei welchem alle für die wellenmechanische Behandlung übrig bleibenden Elektronen annähernd gleiche

¹¹ H. Hellmann, Acta physicochimica U. R. S. S., 1, 913 (1934).

Bahnradien haben, können wir auch in alle Polarisationsprobleme eingehen. Jetzt dürfen wir mit genügender Annäherung die Kirkwood'sche Variationsrechnung anwenden und bekommen alle seine Resultate für α und auch für die Dispersionskräfte. Es gilt also die Formel (1) mit I aus (2), nur ist durch Berufung auf dieses kombinierte Näherungsverfahren auf's neue gestützt, dass für N die Zahl der Aussenelektronen einzusetzen ist. Die Kirkwood'sche Vermutung, dass Abstossungskräfte für die Diskrepanzen bei Benutzung seiner Formel verantwortlich zu machen sind, wird also nicht bestätigt, es ist vielmehr die Formel selbst zu beanstanden¹² und die schon früher von Slater und Kirkwood⁸ gegebene Formel vorzuziehen.

Wir haben bisher nur bewiesen, dass für die Ausrechnung von α der Einfluss der Innenschalen mit der vierten Potenz ihres Bahnradius klein wird und uns auf allgemeine Gesichtspunkte berufen, um die Übertragung eines nur aus Aussenelektronen bestehenden Atommodells auch auf die Berechnung der Dispersionskräfte zu rechtfertigen. Es ist von Interesse, für die Güte der damit für ϵ [Gl.(1)] erreichten Näherung abschätzen zu können und eventuell dieselbe noch zu korrigieren. Deshalb übertragen wir die konsequente Anwendung des Variationsproblems jetzt unmittelbar auf die Berechnung der Dispersionskräfte.

Es mögen 2 verschiedene Atome in grossen Abständen betrachtet werden. Wir zerlegen wieder beide Atome in Schalen und vernachlässigen zunächst Austauscherscheinungen zwischen denselben.

Die Summe der x -Koordinaten der Elektronen in der n -ten Schale des ersten Atoms sei X_n , die entsprechende Summe über die m -te Schale des zweiten Atom U_m . Analoge Bedeutung haben Y_n, Z_n und V_m, W_m für die anderen Koordinaten-Richtungen. Wenn die Z -Koordinate des ersten, bzw. die W -Koordinate des zweiten Atoms nach innen positiv gezählt wird, ist die Störungsenergie:

$$u = 1/R^3 \left[\sum_{n,m} X_n U_m + \sum_{n,m} Y_n V_m + 2 \sum_{n,m} Z_n W_m \right]. \quad (17a)$$

¹² Derselbe Einwand ist gegen die von Kirkwood gegebene Behandlung einiger polarer Moleküle zu erheben [Physik. Z., **33**, 259 (1932)], bei der auch nur ein Parameter für das gesamte Atom benutzt und von Formel (5c) Gebrauch gemacht wird.

Mit den Parametern λ_{nm} , λ'_{nm} , λ''_{nm} für die Störung der n -ten Schale des ersten Atoms mit der m -ten Schale des zweiten Atoms, setzen wir an:

$$v = 1/R^3 \left[\sum_{n,m} \lambda_{nm} X_n U_m + \sum_{n,m} \lambda'_{nm} Y_n V_m + 2 \sum_{n,m} \lambda''_{nm} Z_n W_m \right]. \quad (17b)$$

Gehen wir hiermit in (4d) ein und benutzen die Kugelsymmetrie der einzelnen Schalen, also $(X_n)_{00} = (X_n Y_n)_{00}$ u. s. w. = 0, sowie $(X_n^2)_{00} = (Y_n^2)_{00} = (Z_n^2)_{00}$ u. s. w., dann bekommen wir für h eine Summe von 3 gleich gebauten Anteilen, deren erster nur von den λ_{nm} , zweiter nur von den λ'_{nm} , dritter von den λ''_{nm} abhängt. Aus der Symmetrie folgt sofort:

$$\lambda_{nm} = \lambda'_{nm} = \lambda''_{nm}$$

und wir bekommen schliesslich nach (4d):

$$\bar{h}(\dots \lambda_{nm} \dots) = -\frac{3}{R^6} \left(4 \sum_{n,m} \lambda_{nm} L_n T_m + \sum_{n,m} \lambda_{nm}^2 (\nu_n T_m + \nu_m L_n) \right), \quad (18a)$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist:

$$L_n = (X_n^2)_{00}$$

$$T_m = (U_m^2)_{00}.$$

Die Minimumsforderung liefert:

$$\lambda_{nm} = \frac{2L_n T_m}{\nu_n T_m + \nu_m L_n} \quad (18b)$$

Damit wird die Energie (18b):

$$\varepsilon = -\frac{12}{R^6} \sum_{n,m} \frac{L_n^2 T_m^2}{\nu_n T_m + \nu_m L_n}. \quad (19a)$$

Die gesamte Wechselwirkung setzt sich also additiv aus den Dispersionswechselwirkungen von jeder Schale des ersten Atoms mit jeder Schale des zweiten Atoms zusammen, so als ob die Schalen selbstständige Atome wären. Dies kommt einfach von der vorausgesetzten Orthogonalität und Kugelsymmetrie der Eigenfunktionen der einzelnen Schalen. Wenn wir den Beitrag jeder Schale zur Polarisierbarkeit der Atome oder Moleküle einführen, können wir (19a) auch als Summe von Ausdrücken der Form Gl. (1) schreiben, worin jede Schale

jedes Moleküls ihr eigenes α und I bzw. N [in Gl. (2)] hat. Es lautet dann:

$$\varepsilon = -\frac{3}{2} \frac{1}{R^6} \sum_{n,m} \frac{\alpha_n \cdot \alpha_m}{1/I_n + 1/I_m} \quad (19b)$$

$$I_m = \sqrt{\frac{N_m}{\alpha_m}}.$$

Wir wollen aber zunächst (19b) noch etwas vereinfachen, indem wir von der Kleinheit der elektrischen Trägheitsmomente L_n und T_m für alle Innenschalen Gebrauch machen.

Bis zu Gliedern mit L_n^2 bzw. T_m^2 wird dann aus (19a)

$$\varepsilon = -\frac{12}{R^6} \left[\frac{L_0^2 T_0}{\nu_0 L_0 + \nu_0 T_0} + T_0 \sum_{n \neq 0} \frac{L_n^2}{\nu_n} + L_0 \sum_{m \neq 0} \frac{T_m^2}{\nu_m} \right]. \quad (19c)$$

Der Index 0 kennzeichnet die Aussenschalen, die Summen gehen nur noch über die Innenschalen.

(19c) lässt eine einfache anschauliche Deutung zu. Dazu zerlegen wir die oben [Gl. (8)] gefundene Polarisierbarkeit in 2 Summanden:

$$\alpha_1 = \alpha'_1 + \alpha''_1, \quad \alpha'_1 = 4 \frac{1}{\nu_0} L_0^2, \quad \alpha''_1 = 4 \sum_{n \neq 0} \frac{1}{\nu_n} L_n^2 \quad (20a)$$

α'_1 ist der Beitrag der AussenElektronen, α''_1 der — gegen α'_1 kleine — Beitrag des Rumpfes zur Polarisierbarkeit.

Damit wird aus (19c)

$$\varepsilon = -1/R^6 \left(\frac{3}{2} \frac{\alpha'_1 \alpha'_2}{\sqrt{\frac{\alpha'_1}{\nu_0}} + \sqrt{\frac{\alpha'_2}{\nu_0}}} + 3T_0 \alpha''_1 + 3L_0 \alpha''_2 \right). \quad (20b)$$

Das erste, grosse Glied darin stellte die Dispersions-Wechselwirkung der Atome dar, wenn diese nur aus AussenElektronen bestehen würden. Die beiden anderen Glieder bedeuten „Induktionseffekte“ zwischen dem von den AussenElektronen des einen Atoms gebildeten Dipol

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{mittleres Quadrat des Dipolmomentes:} \\ \bar{p}^2 = (X_0^2)_{00} + (Y_0^2)_{00} + (Z_0^2)_{00} = 3(X_0^2)_{00} = 3L_0 \end{array} \right\}$$

und dem polarisierbaren Rumpf des anderen Atoms. Die Formel — $p^2 \alpha / R^6$ für die über alle Lagen (hier auch alle Grössen) des Dipols

gemittelte Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül ist auch klassisch bekannt. Dass man sie, wie Gl. (20b) zeigt, hier anwenden darf, liegt an der relativ langsamen Feldänderung bei der Bewegung der Aussenelektronen, der gegenüber die sehr fest gebundenen Rumpfelektronen des anderen Atoms näherungsweise durch ihre statische Polarisierbarkeit gekennzeichnet werden können. Zur Berücksichtigung der Behinderung der Deformierbarkeit infolge des Pauli-Prinzips, die in der Zwischenrechnung, welche zu (20b) führte, nicht berücksichtigt wurde, können wir jetzt nachträglich auch bessere Werte als nach (8) für α' und α'' eingesetzt denken [z. B. nach Gl. (16)]. Schliesslich können wir (20b) gleich für beliebige Moleküle hinschreiben, wenn wir L_0 und T_0 noch in den Polarisierbarkeiten α_1' bzw. α_2' ausdrücken.

$$T_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\alpha_2' \mu_0} \quad L_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\alpha_1' \nu_0} \quad (21a)$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{R^6} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{\alpha_1' \alpha_2'}{\sqrt{\frac{\alpha_1'}{\nu_0} + \sqrt{\frac{\alpha_2'}{\mu_0}}} + \alpha_1'' \sqrt{\alpha_2' \mu_0} + \alpha_2'' \sqrt{\alpha_1' \nu_0} \right). \quad (21b)$$

Wenn also für 2 Moleküle die Anzahl ihrer Aussenelektronen ν_0 bzw. μ_0 sowie die Aufteilung ihrer Polarisierbarkeiten α auf α' und α'' bekannt ist, dann lässt sich nach (21b) ihre Dispersionswechselwirkung genauer berechnen, als nach den bisher bekannten Gleichungen (1), (2). Die Aufteilung der Polarisierbarkeit eines Moleküls oder Atoms auf Aussenelektronen und Rumpf wird man oft mit genügender Genauigkeit schätzen können, z. B. aus (8) und dem von Slater gegebenen Rezept¹³ für die elektrischen Trägheitsmomente der Atomshalen. Sonst muss man auf (19b) zurückgreifen. (19b) zeigt auch, dass sich die Dispersionswechselwirkung komplizierter Moleküle näherungsweise additiv aus den Beiträgen der einzelnen Atompaare zusammensetzt.

Wir schreiben (21b) der Übersichtlichkeit halber noch um, indem wir $\xi = \frac{\alpha''}{\alpha}$ einführen und uns auf die erste Potenz von ξ beschränken:

$$\varepsilon = -\frac{1}{R^6} \cdot \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\frac{1}{\nu_0} + \frac{1}{\mu_0}} \left(1 + \frac{\xi_1 I_2 (\frac{2}{3} + I_2/I_1) + \xi_2 I_1 (\frac{2}{3} + I_1/I_2)}{I_1 + I_2} \right) \quad (22)$$

¹³ J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57 (1930).

$$I = \sqrt{\frac{N}{\alpha}}, \quad N = \text{Zahl der Elektronen in der äusseren Schale.}$$

Das zweite Glied in der Klammer gibt direkt die relative Korrektur, die an der Slater-Kirkwood'schen Formel im nächsten Näherungsschritt anzubringen ist. Sie ist so klein, dass sie oft zu vernachlässigen sein dürfte neben den anderen Fehlern, die z. B. durch Streichung der Quadrupelwechselwirkungen sowie die ungenügende Kenntnis der anderen Nahkräfte entstehen.

Durch (22) haben wir aber die Formel (1), (2) mit nunmehr genau definiertem N als erste Näherung eines systematischen Näherungsverfahrens nachgewiesen.

Als Beispiele seien für einige Atompaare aus gleichen Atomen die Korrekturen angegeben, die unter Benutzung des Slater'schen Rezeptes¹³ für die T_m berechnet wurden. Für Cl^- und Ar sind sie 0,6 bzw. 0,8%, also verständlicherweise verschwindend klein. Aber auch bei K erreicht sie nur 2,8%. Für zwei Eisenatome erhöht sich infolge der locker gebundenen Unterschale die Wechselwirkungsenergie um 20%. Dies entspricht nahezu einer Zahl $N=3$ (statt ursprünglich 2) in der unkorrigierten Formel (1) und (2).

Dagegen ist der Unterschied unserer Formeln (20) — (22), die bei einfachen Molekülen nahezu mit der Slater-Kirkwood'schen Formel zusammenfallen, gegen die London'sche Schätzung sehr bedeutend. Bei Argon z. B. bekommt man eine um fast 50% grössere Wechselwirkungsenergie als London. Bei negativen Ionen wird der Unterschied noch grösser, so erhält man für Cl^- einen I -Wert von 390 kcal., während die Elektronenaffinität nur 87 kal. beträgt. Im Verhältnis 390:87 vergrössert sich damit auch die Dispersionswechselwirkung zwischen 2 Cl-Ionen¹⁴.

In Anbetracht der nach London meist vernachlässigten Abstosungskräfte, welche die Gleichgewichtsenergie leicht bis auf etwa die Hälfte herabsetzen können, wird das I aus Gl. (2) bzw. Gl. (22)

¹⁴ Vgl. hierzu eine Schätzung von Neugebauer u. Gombas [Z. Physik., **89**, 480 (1934)] die das I bei Cl^- ca. 8 mal so gross finden als die Elektronenaffinität. Ähnlich Gombas [Z. Physik., **92**, 796 (1934)] bei Br. Diese Schätzungen dürften allerdings zu hoch gegriffen sein weil eine analoge Inkonzsequenz begangen wird wie in der Kirkwood'schen Schätzung. Auch Neugebauer und Gombas überschätzen den Einfluss der Innenelektronen und bekommen deshalb I aus α zu gross.

den experimentellen Daten besser gerecht als die London'sche Schätzung.

Bei quantitativen Detailfragen, für welche die Genauigkeit der allgemeinen Formel (1) bis (3) nicht ausreicht, dürfte unser Atommodell, das nur die Aussenelektronen im Grundzustand eines geeigneten Rumpffeldes enthält ¹¹, geeignet sein. Wie (20b) zeigt, dürfen wir auch hier den Einfluss des Rumpfes in nächster Näherung durch Berücksichtigung seiner Polarisierbarkeit im Felde der Valenzelektronen in Rechnung setzen.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Moskau.

Eingegangen am
5. April 1935.